



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C01G 25/00, B01J 23/10, B01D 53/94	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/43214 (43) Date de publication internationale: 20 novembre 1997 (20.11.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00829 (22) Date de dépôt international: 9 mai 1997 (09.05.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/06051 15 mai 1996 (15.05.96) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): AUBERT, Maryline [FR/FR]; La Métairie de Saint-Eloi, F-17540 Angliers (FR). BIRCHEM, Thierry [FR/FR]; 79, rue Pascal, F-75013 Paris (FR). BLANCHARD, Gilbert [FR/FR]; 5, allée des Acacias, F-60330 Lagny-le-Sec (FR). (74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhône-Poulenc Chimie, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie (FR).		(81) Etats désignés: AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, NO, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(54) Title: CERIUM OXIDE AND ZIRCONIUM OXIDE BASED COMPOSITION, METHOD OF PREPARATION AND UTILISATION IN CATALYSIS		
(54) Titre: COMPOSITION A BASE D'OXYDE DE CERIUM ET D'OXYDE DE ZIRCONIUM. PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION EN CATALYSE		
(57) Abstract		
<p>The invention discloses a cerium oxide and zirconium oxide based composition and, optionally an yttrium, scandium or rare earth oxide, in an cerium zirconium atomic proportion of at least 1, characterised in that it has a specific area after 6 hour calcination at 900 °C of at least 35m²/g and an oxygen storage capacity at 400 °C of at least 1.5ml of O₂/g. This composition is prepared by mixing, in a liquid medium, a cerium compound, a zirconium compound and, if necessary, an yttrium, scandium or rare earth compound; heating and calcining the resulting precipitate. The said mixture is prepared by using a zirconium solution such that the base amount required to reach the equivalent point during an acid-base titration of this solution verifies the mol ratio condition OH/Zr ≤ 1.65. The composition can be used in the manufacture of catalysts for motor vehicle post combustion.</p>		
(57) Abrégé		
<p>La présente invention concerne une composition à base d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium et, éventuellement d'un oxyde d'yttrium, de scandium ou de terre rare, dans une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1 qui est caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique après calcination 6 heures à 900 °C d'au moins 35m²/g et une capacité de stockage de l'oxygène à 400 °C d'au moins 1,5ml d'O₂/g. Cette composition est préparée par mélange en milieu liquide d'un composé du cérium, d'un composé du zirconium et, le cas échéant, un composé d'yttrium, de scandium ou de terre rare; chauffage et calcination du précipité obtenu. On prépare le mélange précité en utilisant une solution de zirconium qui est telle que la quantité de base nécessaire pour atteindre le point équivalent lors d'un dosage acide-base de cette solution vérifie la condition rapport molaire OH/Zr ≤ 1,65. La composition de l'invention peut être utilisée dans la fabrication de catalyseurs pour post combustion automobile.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	B Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viêt Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COMPOSITION A BASE D'OXYDE DE CERIUM ET D'OXYDE DE ZIRCONIUM, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION EN CATALYSE

5

RHONE-POULENC CHIMIE

La présente invention concerne une composition à base d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium à haute surface spécifique et à capacité élevée de stockage d'oxygène, son procédé de préparation et son utilisation en catalyse notamment pour la catalyse automobile.

On utilise à l'heure actuelle pour le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne (catalyse postcombustion automobile) des catalyseurs dits multifonctionnels. Par multifonctionnels, on entend les catalyseurs capables d'opérer non seulement l'oxydation en particulier du monoxyde de carbone et des hydrocarbures présents dans les gaz d'échappement mais également la réduction en particulier des oxydes d'azote également présents dans ces gaz (catalyseurs "trois voies"). L'oxyde de zirconium et l'oxyde de cérium apparaissent aujourd'hui comme deux constituants particulièrement importants et intéressants pour ce type de catalyseurs.

Pour être efficaces, ces catalyseurs doivent présenter tout d'abord une surface spécifique importante même à température élevée. En outre, on sait que le cérium permet d'assurer un pouvoir tampon vis à vis des variations de la teneur en oxygène du mélange gazeux à traiter et ainsi d'améliorer les performances du catalyseur à l'égard des trois principaux polluants que sont le CO, HC et les NOx. Ce pouvoir tampon est évalué par la capacité à stocker l'oxygène en milieu oxydant et à le restituer en milieu réducteur. Or, cette capacité de stockage de l'oxygène diminue après une exposition à des températures élevées si bien que le taux de conversion des polluants mentionnés plus haut peut devenir insuffisant.

Il existe de ce fait un besoin en catalyseurs susceptibles de pouvoir être utilisés à température élevée et, pour cela, présentant une grande stabilité de leur surface spécifique combinée, si possible, à une stabilité de leur capacité de stockage de l'oxygène.

L'objet de l'invention est donc la mise au point d'une composition catalytique pouvant répondre à ce besoin.

La composition selon un premier mode de réalisation de l'invention est à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de zirconium dans une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1, et elle est caractérisée en ce qu'elle présente après calcination 6 heures à 900°C une surface spécifique d'au moins 35m²/g et une capacité de stockage de l'oxygène mesurée à 400°C d'au moins 1,5ml d'O₂/g.

Selon un second mode de réalisation de l'invention, la composition est à base d'un oxyde de cérium, d'un oxyde de zirconium et d'un oxyde d'yttrium dans une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1 et elle est caractérisée en ce qu'elle présente après calcination 6 heures à 900°C une surface spécifique d'au moins 35m²/g et une capacité de stockage de l'oxygène mesurée à 400°C d'au moins 1,5ml d'O₂/g.

Selon un troisième mode de réalisation de l'invention, la composition est à base d'une part d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de zirconium, dans une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1, et d'autre part d'au moins un oxyde choisi parmi l'oxyde de scandium et les oxydes de terres rares à l'exception du cérium et elle est caractérisée en ce qu'elle présente après calcination 6 heures à 900°C une surface spécifique d'au moins 35m²/g.

En outre, le procédé de préparation des compositions selon l'invention est du type dans lequel on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du cérium, un composé du zirconium et, le cas échéant, un composé d'yttrium, de scandium ou de terre rare; on chauffe ledit mélange; on récupère le précipité obtenu et on calcine ce précipité, et il est caractérisé en ce qu'on prépare le mélange précité en utilisant une solution de zirconium qui est telle que la quantité de base nécessaire pour atteindre le point équivalent lors d'un dosage acide-base de cette solution vérifie la condition rapport molaire OH⁻/Zr ≤ 1,65.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

Pour la suite de la description, on entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT - TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Society, 60, 309 (1938)".

Par terre rare, on entend les éléments du groupe constitué par les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

La composition selon l'invention peut se présenter suivant plusieurs modes de réalisation, mais dans tous les cas cette composition est à base d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium et dans une proportion atomique cérium/zirconium qui est d'au moins 1.

Dans le cas du premier mode de réalisation, la composition peut être constituée essentiellement de cérium et de zirconium. Par "constituée essentiellement" on entend que la composition de l'invention peut présenter ses propriétés de stabilité et notamment une activité catalytique en l'absence de tout autre élément du type oxyde utilisé habituellement en catalyse.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, la composition comprend en outre de l'oxyde d'yttrium. Elle peut être constituée essentiellement, au sens du terme donné précédemment, de cérium, d'yttrium et de zirconium.

5 Selon un troisième mode de réalisation, la composition comprend au moins un oxyde choisi parmi les oxydes de terres rares et l'oxyde de scandium à l'exception de l'oxyde de cérium. Elle peut, là aussi, être constituée essentiellement, au sens du terme donné précédemment, de cérium, de zirconium et du ou des oxydes de terres rares et de scandium.

10 La terre rare peut être plus particulièrement le lanthane, le néodyme ou le praséodyme. Bien entendu, la composition de l'invention peut comprendre plusieurs oxydes de terres rares ou une combinaison d'un ou de plusieurs oxydes de terres rares avec le scandium.

Dans le cas du troisième mode de réalisation, la composition peut comprendre en outre de l'oxyde d'yttrium.

15 Les compositions de l'invention peuvent répondre à la formule $Ce_xZr_yM_zO_2$ dans laquelle M représente au moins un élément choisi dans le groupe comprenant l'yttrium, le scandium et les terres rares à l'exception du cérium.

20 Dans le cas où $z=0$, x peut varier entre 0,5 et 0,95, plus particulièrement entre 0,5 et 0,9 et encore plus particulièrement entre 0,6 et 0,8, les valeurs des bornes étant incluses et x et y étant liés par la relation $x+y=1$.

25 Dans le cas où z n'est pas nul, z présente de préférence une valeur d'au plus 0,3 et qui peut être plus particulièrement comprise entre 0,02 et 0,2, et pour ces valeurs de z le rapport x/y peut être compris entre 1 et 19, plus particulièrement entre 1 et 9 et encore plus particulièrement entre 1,5 et 4, les valeurs des bornes autres que 0 étant incluses et x, y et z étant liés par la relation $x+y+z=1$.

Les compositions de l'invention présentent une surface spécifique après calcination 6 heures à 900°C sous air d'au moins 35m²/g. Cette surface peut être plus particulièrement d'au moins 40m²/g. Elle peut être encore plus particulièrement d'au moins 45m²/g.

30 Les compositions de l'invention peuvent aussi présenter des surfaces qui restent encore importantes même après calcination 6 heures à 1000°C. Ces surfaces peuvent être d'au moins 14m²/g; plus particulièrement d'au moins 20m²/g et encore plus particulièrement d'au moins 30m²/g. La présence d'un élément comme l'yttrium, les terres rares et le scandium tels que décrits plus haut permet d'obtenir les compositions 35 présentant les plus hautes surfaces.

Une autre caractéristique des compositions de l'invention est leur capacité de stockage de l'oxygène. Cette capacité mesurée à 400°C est d'au moins 1,5ml d'O₂/g. Elle peut être plus particulièrement d'au moins 1,8ml d'O₂/g et encore plus

particulièrement d'au moins 2ml d'O₂/g. Selon des variantes avantageuses de l'invention, notamment pour les compositions présentant un élément comme l'yttrium, les terres rares et le scandium, cette capacité peut être d'au moins 2,5ml d'O₂/g. Les capacités données ci-dessus sont des capacités mesurées sur des produits qui ont été

5 préalablement vieillis 6 heures à 900°C.

Les compositions de l'invention peuvent se présenter avantageusement sous forme d'une solution solide. Les spectres en diffraction X de ces compositions révèlent en effet, au sein de ces dernières, l'existence d'une seule phase homogène. Pour les compositions les plus riches en cérium, cette phase correspond en fait à celle d'un

10 oxyde cérique CeO₂ cristallisé et dont les paramètres de mailles sont plus ou moins décalés par rapport à un oxyde cérique pur, traduisant ainsi l'incorporation du zirconium et, le cas échéant, de l'autre élément dans le réseau cristallin de l'oxyde de cérium, et donc l'obtention d'une solution solide vraie.

Le procédé de préparation des compositions de l'invention va maintenant être

15 décrit.

La première étape du procédé selon l'invention consiste à préparer un mélange en milieu liquide, généralement en phase aqueuse, contenant au moins un composé de cérium, au moins un composé de zirconium et, le cas échéant un composé d'yttrium, de scandium ou de terre rare. Ce mélange est préparé en utilisant une solution de

20 zirconium.

Cette solution de zirconium peut provenir de l'attaque acide d'un réactif comprenant du zirconium. Comme réactif approprié, on peut citer le carbonate, l'hydroxyde ou l'oxyde de zirconium. L'attaque peut être faite avec un acide inorganique comme l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique. L'acide nitrique est

25 l'acide préféré, et on peut mentionner ainsi tout particulièrement l'utilisation d'un nitrate de zirconyle provenant de l'attaque nitrique d'un carbonate de zirconium. Ce peut être aussi un acide organique tel que l'acide acétique ou l'acide citrique.

Selon l'invention, cette solution de zirconium doit présenter la caractéristique suivante. La quantité de base nécessaire pour atteindre le point équivalent lors d'un dosage acide-base de cette solution doit vérifier la condition rapport molaire OH⁻/Zr ≤

30 1,65. Plus particulièrement, ce rapport peut être d'au plus 1,5 et encore plus particulièrement d'au plus 1,3. Généralement, la surface spécifique de la composition obtenue a tendance à augmenter lorsque ce rapport décroît.

Le dosage acide-base se fait d'une manière connue. Pour l'effectuer dans des

35 conditions optimales, on peut doser une solution qui a été amenée à une concentration d'environ 3.10⁻² mole par litre exprimée en élément zirconium. On y ajoute sous agitation une solution de soude 1N. Dans ces conditions, la détermination du point

équivalent (changement du pH de la solution) se fait d'une manière nette. On exprime ce point équivalent par le rapport molaire OH^-/Zr .

A titre de composés du cérium, on peut citer notamment les sels de cérium comme les sels de cérium IV tels que nitrates ou nitrates céri-ammoniacal par exemple, qui conviennent ici particulièrement bien. De préférence, on utilise du nitrate cérique. La solution de sels de cérium IV peut contenir du cérium à l'état céreux mais il est préférable qu'elle contienne au moins 85% de cérium IV. Une solution aqueuse de nitrate cérique peut par exemple être obtenue par réaction de l'acide nitrique sur un oxyde cérique hydraté préparé d'une manière classique par réaction d'une solution d'un sel céreux, par exemple le nitrate céreux, et d'une solution d'ammoniaque en présence d'eau oxygénée. On peut également utiliser une solution de nitrate cérique obtenue selon le procédé d'oxydation électrolytique d'une solution de nitrate céreux tel que décrit dans le document FR-A- 2 570 087, et qui peut constituer une matière première intéressante.

On notera ici que la solution aqueuse de sels de cérium IV peut présenter une certaine acidité libre initiale, par exemple une normalité variant entre 0,1 et 4 N. Selon la présente invention, il est autant possible de mettre en oeuvre une solution initiale de sels de cérium IV présentant effectivement une certaine acidité libre comme mentionné ci-dessus, qu'une solution qui aura été préalablement neutralisée de façon plus ou moins poussée par ajout d'une base, telle que par exemple une solution d'ammoniaque ou encore d'hydroxydes d'alcalins (sodium, potassium,...), mais de préférence une solution d'ammoniaque, de manière à limiter cette acidité. On peut alors, dans ce dernier cas, définir de manière pratique un taux de neutralisation (r) de la solution initiale de cérium par l'équation suivante :

$$r = \frac{n3 - n2}{n1}$$

dans laquelle $n1$ représente le nombre total de moles de Ce IV présentes dans la solution après neutralisation; $n2$ représente le nombre de moles d'ions OH^- effectivement nécessaires pour neutraliser l'acidité libre initiale apportée par la solution aqueuse de sel de cérium IV; et $n3$ représente le nombre total de moles d'ions OH^- apportées par l'addition de la base. Lorsque la variante "neutralisation" est mise en oeuvre, on utilise dans tous les cas une quantité de base qui doit être impérativement inférieure à la quantité de base qui serait nécessaire pour obtenir la précipitation totale de l'espèce hydroxyde $\text{Ce}(\text{OH})_4$ ($r=4$). Dans la pratique, on se limite ainsi à des taux de neutralisation n'excédant pas 1, et de préférence encore n'excédant pas 0,5.

Les composés d'yttrium, de scandium ou de terres rares sont de préférence des composés solubles dans l'eau notamment.

A titre de composés de scandium ou de terres rares utilisables dans le procédé de l'invention, on peut par exemple citer les sels d'acides inorganiques ou organiques, par exemple du type sulfate, nitrate, chlorure ou acétate. On notera que le nitrate convient particulièrement bien. Ces composés peuvent aussi être apportés sous forme de sols. Ces sols peuvent être obtenus par exemple par neutralisation par une base d'un sel de ces composés.

Les quantités de cérium, de zirconium et éventuellement de terres rares, d'yttrium et de scandium présentes dans le mélange doivent correspondre aux proportions stoechiométriques requises pour l'obtention de la composition finale désirée.

Le mélange initial étant ainsi obtenu, on procède ensuite, conformément à la deuxième étape du procédé selon l'invention, à son chauffage.

La température à laquelle est menée ce traitement thermique, aussi appelé thermohydrolyse, peut être comprise entre 80°C et la température critique du milieu réactionnel en particulier entre 80 et 350°C, de préférence entre 90 et 200°C.

Ce traitement peut être conduit, selon les conditions de températures retenues, soit sous pression normale atmosphérique, soit sous pression telle que par exemple la pression de vapeur saturante correspondant à la température du traitement thermique. Lorsque la température de traitement est choisie supérieure à la température de reflux du mélange réactionnel (c'est à dire généralement supérieure à 100°C), par exemple choisie entre 150 et 350°C, on conduit alors l'opération en introduisant le mélange aqueux contenant les espèces précitées dans une enceinte close (réacteur fermé plus couramment appelé autoclave), la pression nécessaire ne résultant alors que du seul chauffage du milieu réactionnel (pression autogène). Dans les conditions de températures données ci-dessus, et en milieux aqueux, on peut ainsi préciser, à titre illustratif, que la pression dans le réacteur fermé varie entre une valeur supérieure à 1 Bar (10^5 Pa) et 165 Bar ($165 \cdot 10^5$ Pa), de préférence entre 5 Bar ($5 \cdot 10^5$ Pa) et 165 Bar ($165 \cdot 10^5$ Pa). Il est bien entendu également possible d'exercer une pression extérieure qui s'ajoute alors à celle consécutive au chauffage.

Le chauffage peut être conduit soit sous atmosphère d'air, soit sous atmosphère de gaz inerte, de préférence l'azote.

La durée du traitement n'est pas critique, et peut ainsi varier dans de larges limites, par exemple entre 1 et 48 heures, de préférence entre 2 et 24 heures.

A l'issue de l'étape de chauffage, on récupère un précipité solide qui peut être séparé de son milieu par toute technique classique de séparation solide-liquide telle que par exemple filtration, décantation, essorage ou centrifugation.

Il peut être avantageux d'introduire après l'étape de chauffage, une base telle que par exemple une solution d'ammoniaque, dans le milieu de précipitation. Ceci permet d'augmenter les rendements de récupération en l'espèce précipitée.

Il est aussi possible d'ajouter de la même façon, après l'étape de chauffage, de
5 l'eau oxygénée.

Le produit tel que récupéré peut ensuite être soumis à des lavages à l'eau et/ou à l'ammoniaque, à une température comprise entre la température ambiante et la température d'ébullition. Pour éliminer l'eau résiduelle, le produit lavé peut enfin, éventuellement, être séché, par exemple à l'air, et ceci à une température qui peut
10 varier entre 80 et 300°C, de préférence entre 100 et 150°C, le séchage étant poursuivi jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

On notera qu'il est bien entendu possible de répéter une ou plusieurs fois, à l'identique ou non, après récupération du produit et addition éventuelle de la base ou de l'eau oxygénée, une étape de chauffage telle que décrite ci-dessus, en remettant alors
15 le produit en milieu liquide, notamment dans l'eau, et en effectuant par exemple des cycles de traitements thermiques.

Dans une dernière étape du procédé, le précipité récupéré, après éventuellement lavage et/ou séchage, est ensuite calciné. Selon un mode de réalisation particulier, il est possible après le traitement de thermohydrolyse et éventuellement après remise du
20 produit en milieu liquide et un traitement supplémentaire de sécher directement le milieu réactionnel obtenu par atomisation.

La calcination est effectuée à une température comprise généralement entre 200 et 1200°C et de préférence entre 300 et 900°C. Cette température de calcination doit être suffisante pour transformer les précurseurs en oxydes, et elle est aussi choisie en
25 fonction de la température d'utilisation ultérieure de la composition catalytique et en tenant compte du fait que la surface spécifique du produit est d'autant plus faible que la température de calcination mise en oeuvre est plus élevée. La durée de la calcination peut quant à elle varier dans de larges limites, par exemple entre 1 et 24 heures, de préférence entre 4 et 10 heures. La calcination est généralement opérée sous air, mais
30 une calcination menée par exemple sous gaz inerte n'est bien évidemment pas exclue.

Les compositions de l'invention telles que décrites plus haut ou telles qu'obtenues dans les procédés mentionnés précédemment se présentent sous forme de poudres mais elles peuvent éventuellement être mises en forme pour se présenter sous forme de granulés, billes, cylindres ou nids d'abeille de dimensions variables. Ces
35 compositions peuvent être appliquées sur tout support utilisé habituellement dans le domaine de la catalyse, c'est à dire notamment des supports inertes thermiquement. Ce support peut être choisi parmi l'alumine, l'oxyde de titane, l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium, la silice, les spinelles, les zéolites, les silicates, les phosphates de

silicoaluminium cristallins, les phosphates d'aluminium cristallins. Les compositions peuvent aussi être utilisées dans des systèmes catalytiques comprenant un revêtement (wash coat) à propriétés catalytiques et à base de ces compositions, sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique. Le revêtement peut comporter
5 lui aussi un support du type de ceux mentionnés plus haut. Ce revêtement est obtenu par mélange de la composition avec le support de manière à former une suspension qui peut être ensuite déposée sur le substrat.

Ces systèmes catalytiques et plus particulièrement les compositions de l'invention peuvent trouver de très nombreuses applications. Ils sont ainsi particulièrement bien
10 adaptés à, et donc utilisable dans la catalyse de diverses réactions telles que, par exemple, la déshydratation, l'hydrosulfuration, l'hydrodénitrification, la désulfuration, l'hydrodésulfuration, la déshydrohalogénéation, le reformage, le reformage à la vapeur, le craquage, l'hydrocraquage, l'hydrogénation, la déshydrogénation, l'isomérisation, la
15 dismutation, l'oxychloration, la déshydrocyclisation d'hydrocarbures ou autres composés organiques, les réactions d'oxydation et/ou de réduction, la réaction de Claus, le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne, la démétallation, la méthanation, la shift conversion.

Dans le cas de ces utilisations en catalyse, les compositions de l'invention sont employées en combinaison avec des métaux précieux. La nature de ces métaux et les
20 techniques d'incorporation de ceux-ci dans ces compositions sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, les métaux peuvent être le platine, le rhodium, le palladium ou l'iridium, ils peuvent notamment être incorporés aux compositions par imprégnation.

Parmi les utilisations citées, le traitement des gaz d'échappement des moteurs à
25 combustion interne (catalyse post combustion automobile) constitue une application particulièrement intéressante.

De ce fait, l'invention concerne aussi l'utilisation d'une composition ou d'un système catalytique tels que décrits plus haut à la fabrication de catalyseur pour post combustion automobile.

30 Des exemples vont maintenant être donnés. Les résultats sur les surfaces spécifiques, la capacité de stockage de l'oxygène, les conditions de calcination (température et atmosphère) sont donnés dans les tableaux qui suivent les exemples.

Description du test permettant de quantifier le stockage de l'oxygène

Le pouvoir tampon d'une composition vis-à-vis de l'oxygène est évalué par sa
35 capacité à stocker l'oxygène en milieu oxydant et à le restituer en milieu réducteur. Le test évalue la capacité de la composition à successivement oxyder des pulses de monoxyde de carbone et à consommer des pulses d'oxygène pour réoxyder la composition. La méthode employée est dite alternée.

Le gaz porteur est de l'hélium pur à un débit de 10l/h. Les injections se font par l'intermédiaire de boucle contenant 16ml de gaz. Les pulses de CO sont effectués en utilisant un mélange gazeux contenant 5% de CO dilué dans l'hélium tandis que les pulses d'O₂ se font à partir d'un mélange gazeux contenant 2,5% d'O₂ dilué dans l'hélium. L'analyse des gaz est effectuée par chromatographie à l'aide d'un détecteur de conductivité thermique.

La quantité d'oxygène consommée permet de déterminer la capacité de stockage d'oxygène. La valeur caractéristique du pouvoir de stockage d'oxygène est exprimée en ml d'oxygène (dans les conditions normales de température et de pression) par gramme de produit introduit et elle est mesurée à 400°C. Les mesures de pouvoir de stockage d'oxygène données dans le tableau qui suit sont faites sur des produits prétraités à 900°C sous air pendant 6 heures dans un four à moufle.

EXEMPLE 1

Cet exemple illustre la préparation d'un oxyde mixte de formule Ce_{0,62}Zr_{0,38}O₂.

Dans les proportions stoechiométriques requises pour l'obtention de l'oxyde mixte ci-dessus, on mélange une solution de nitrate cérique et une solution de nitrate de zirconyle. Cette dernière a été obtenue par attaque d'un carbonate à l'aide d'acide nitrique concentré. La solution répond, au sens défini plus haut, à la condition rapport molaire OH⁻/Zr = 0,94.

La concentration de ce mélange (exprimée en oxyde des différents éléments) est ajustée à 80 g/l. Ce mélange est ensuite porté à 150°C pendant 4 heures.

Une solution d'ammoniaque est ensuite ajoutée au milieu réactionnel de telle sorte que le pH soit supérieur à 8,5. Le milieu réactionnel ainsi obtenu est porté à ébullition pendant 2 heures. Après décantation puis soutirage, on remet en suspension le produit solide et le milieu ainsi obtenu est traité pendant 1 heure à 100°C. Le produit est ensuite filtré puis calciné à la température indiquée dans le tableau des résultats.

EXEMPLE 2

Cet exemple illustre la préparation d'un oxyde mixte de formule Ce_{0,65}Zr_{0,31}Nd_{0,04}O₂.

Dans les proportions stoechiométriques requises pour l'obtention de l'oxyde mixte ci-dessus, on mélange une solution de nitrate cérique préneutralisée par ajout de NH₄OH tel que $r = -0,22$ (r étant tel que défini précédemment), une solution de nitrate de néodyme et une solution de nitrate de zirconyle qui répond, au sens défini plus haut, à la condition rapport molaire OH⁻/Zr = 1,17.

Le mode opératoire suivi ensuite est identique à celui de l'exemple 1 jusqu'à l'étape de traitement 1 heure à 100°C. Le milieu réactionnel ainsi obtenu est séché par atomisation, puis calciné à la température indiquée dans le tableau des résultats.

5

EXEMPLE 3

Cet exemple illustre la préparation d'un oxyde mixte de formule $\text{Ce}_{0,645}\text{Zr}_{0,30}\text{Y}_{0,055}$.

10 Le mélange des solutions est le même que dans l'exemple 2 aux proportions stoechiométriques près, le nitrate de néodyme étant remplacé par du nitrate d'yttrium.

Le mode opératoire ensuite suivi est identique à celui de l'exemple 2.

EXEMPLE 4

15 Cet exemple illustre la préparation d'un oxyde mixte de formule $\text{Ce}_{0,65}\text{Zr}_{0,31}\text{La}_{0,04}\text{O}_2$;

Le mélange des solutions et le mode opératoire suivi sont les mêmes que dans l'exemple 2, le nitrate de néodyme étant remplacé par du nitrate de lanthane.

EXEMPLE 5

20 Cet exemple illustre la préparation d'un oxyde mixte de formule $\text{Ce}_{0,66}\text{Zr}_{0,30}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_2$.

Le mélange des solutions et le mode opératoire suivi sont les mêmes que dans l'exemple 2, le nitrate de néodyme étant remplacé par du nitrate de praséodyme.

EXEMPLE 6

25 Cet exemple illustre la préparation d'un oxyde mixte de formule $\text{Ce}_{0,53}\text{Zr}_{0,37}\text{La}_{0,10}\text{O}_2$.

30 Dans les proportions stoechiométriques requises pour l'obtention de l'oxyde mixte ci-dessus, on mélange une solution de nitrate cérique, une solution de nitrate de lanthane et une solution de nitrate de zirconyle. Cette dernière répond, au sens défini plus haut, à la condition rapport molaire $\text{OH}^-/\text{Zr} = 1,17$.

Le mode opératoire suivi ensuite est identique à celui de l'exemple 1.

EXEMPLE 7

35 Cet exemple illustre la préparation d'un oxyde mixte de formule $\text{Ce}_{0,525}\text{Zr}_{0,315}\text{Pr}_{0,16}\text{O}_2$.

Dans les proportions stoechiométriques requises pour l'obtention de l'oxyde mixte ci-dessus, on mélange une solution de nitrate cérique préneutralisée par ajout de

NH₄OH tel que $r = -0,34$, une solution de nitrate de praséodyme et une solution de nitrate de zirconyle qui répond, au sens défini plus haut, à la condition rapport molaire $\text{OH}^-/\text{Zr} = 1,17$.

Le mode opératoire ensuite suivi est identique à celui de l'exemple 2.

5

EXEMPLE 8

Cet exemple illustre la préparation d'un oxyde mixte de formule $\text{Ce}_{0,535}\text{Zr}_{0,373}\text{La}_{0,047}\text{Nd}_{0,045}\text{O}_2$.

Le mode opératoire ensuite suivi est identique à celui de l'exemple 1 mais on utilise une solution de nitrate de zirconyle qui répond, au sens défini plus haut, à la condition rapport molaire $\text{OH}^-/\text{Zr} = 1,17$.

10

EXEMPLE 9 COMPARATIF

Cet exemple illustre la préparation selon l'art antérieur d'un oxyde mixte de cérium, de zirconium et d'yttrium de formule $\text{Ce}_{0,65}\text{Zr}_{0,30}\text{Y}_{0,05}\text{O}_2$.

15

Dans les proportions stoechiométriques requises pour l'obtention de l'oxyde mixte ci-dessus, on mélange sous agitation une solution de nitrate cérique et une solution de nitrate de zirconyle, qui répond, au sens défini plus haut, à la condition rapport molaire $\text{OH}^-/\text{Zr} = 1,80$ et une solution de nitrate d'yttrium.

20

Le mélange est ensuite traité thermiquement à 150°C pendant 4 heures. A l'issue de ce traitement, on introduit dans la suspension obtenue une solution d'ammoniaque de manière à porter le pH à 9,5, le tout étant ensuite agité pendant 30 minutes pour homogénéisation.

25

On récupère alors par filtration un précipité qui est ensuite essoré, puis remis en suspension dans de l'eau. Cette suspension est alors chauffée à 100°C pendant 1 heure.

Le produit est à nouveau filtré, puis séché dans une étuve à 120°C et enfin calciné à 900°C pendant 6 heures.

30

EXEMPLE 10 COMPARATIF

Cet exemple illustre la préparation selon l'art antérieur, par précipitation, d'un oxyde mixte de cérium et de zirconium de formule $\text{Ce}_{0,765}\text{Zr}_{0,235}\text{O}_2$.

Dans les proportions stoechiométriques requises pour l'obtention de l'oxyde mixte ci-dessus, on mélange une solution de nitrate cérique et une solution de nitrate de zirconyle. La concentration en oxyde des éléments est ajustée à 172 g/l.

35

Ce mélange ainsi obtenu est ajouté en 30 minutes sur une solution contenant de l'ammoniaque, de l'eau et de l'eau oxygénée. Le produit ainsi obtenu est lavé plusieurs

fois à l'eau déminéralisée par une série de décantations et éliminations des eaux de lavage. Le produit est ensuite filtré, puis calciné à 900°C pendant 6 heures

EXEMPLE 11

Cet exemple illustre la synthèse d'un oxyde mixte de composition $\text{Ce}_{0,657}\text{Zr}_{0,306}\text{Pr}_{0,037}\text{O}_2$ à partir d'une solution de nitrate de zirconyle obtenue par dissolution d'un carbonate de zirconyle dans une solution d'acide nitrique et qui répond, au sens défini plus haut, à la condition rapport molaire $\text{OH}^-/\text{Zr} = 0,86$.

Dans les proportions stoechiométriques requises pour l'obtention de l'oxyde mixte ci-dessus, on prépare une solution aqueuse contenant du nitrate de cérium IV (non pré-neutralisé), du nitrate de praséodyme et du nitrate de zirconyle, telle que la concentration totale en oxyde du mélange soit de 80 g/l.

Le mélange est ensuite traité thermiquement à 150°C pendant 4 heures dans un autoclave sous agitation constante.

A l'issue de ce traitement, on introduit dans la suspension obtenue de l'ammoniaque de manière à porter le pH à 9. Le tout est ensuite maintenu à 100°C pendant 2 heures.

On élimine les eaux-mères par soutirage. Le produit est ensuite remis en suspension et le pH de la suspension est réajusté à 9 par ajout de la quantité nécessaire d'ammoniaque. Le mélange est maintenu sous agitation pendant une heure à 100°C. A l'issue de cette opération de lavage, le produit est à nouveau filtré, puis séché une nuit dans une étuve à 110°C puis calciné à la température indiquée dans le tableau des résultats.

Tableau 1

Exemple	S.S.* en m2/g 900°C	S.S.* en m2/g 1000°C	OSC** en mlO ₂ /g
1	39	14	2.0
2	43	21	2.5
3	47	18	2.1
4	44	30	2.8
5	40	21	2.8
6	49	38	2.1
7	43	31	>2
8	58	37	2.2

Tableau 2

Exemple	S.S.* en m ² /g 900°C	OSC** en mlO ₂ /g
9 comparatif	39	1,1
10 comparatif	22	1,3
11	40	2,8

5 * S.S. : Surface spécifique après calcination sous air 6 heures à la température indiquée

 ** OSC : Capacité de stockage d'oxygène

REVENDICATIONS

- 1- Composition à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de zirconium dans une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1, caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique après calcination 6 heures à 900°C d'au moins 35m²/g et une capacité de stockage de l'oxygène à 400°C d'au moins 1,5ml d'O₂/g.
- 2- Composition à base d'un oxyde de cérium, d'un oxyde de zirconium et d'un oxyde d'yttrium dans une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1, caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique après calcination 6 heures à 900°C d'au moins 35m²/g et une capacité de stockage de l'oxygène à 400°C d'au moins 1,5ml d'O₂/g.
- 3- Composition à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de zirconium, dans une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1, et d'au moins un oxyde choisi parmi l'oxyde de scandium et les oxydes de terres rares à l'exception du cérium, caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique après calcination 6 heures à 900°C d'au moins 35m²/g.
- 4- Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle présente une capacité de stockage de l'oxygène à 400°C d'au moins 1,5ml d'O₂/g.
- 5- Composition selon l'une des revendications 3 à 4, caractérisée en ce que la terre rare est le lanthane, le néodyme ou le praséodyme.
- 6- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique après calcination 6 heures à 900°C d'au moins 40m²/g et plus particulièrement d'au moins 45m²/g.
- 7- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique après calcination 6 heures à 1000°C d'au moins 14m²/g et plus particulièrement d'au moins 20m²/g et encore plus particulièrement d'au moins 30m²/g.
- 8- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une capacité de stockage de l'oxygène à 400°C d'au moins 1,8ml d'O₂/g, plus particulièrement d'au moins 2ml d'O₂/g.

9- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une capacité de stockage de l'oxygène à 400°C d'au moins 2,5ml d'O₂/g.

5 10- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle répond à la formule Ce_xZr_yM_zO₂ où M représente au moins un élément choisi dans le groupe comprenant l'yttrium, le scandium et les terres rares et où :

- si z=0, x est compris entre 0,5 et 0,95, plus particulièrement entre 0,5 et 0,9 et encore plus particulièrement entre 0,6 et 0,8, les valeurs des bornes étant incluses et x et y étant liés par la relation x+y=1.

10 - si z>0, z est compris entre 0 et 0,3 et plus particulièrement entre 0,02 et 0,2, et le rapport x/y est compris entre 1 et 19, plus particulièrement entre 1 et 9 et encore plus particulièrement entre 1,5 et 4, les valeurs des bornes autres que 0 étant incluses et x,y et z étant liés par la relation x+y+z=1.

15

11- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'une solution solide.

20 12- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du cérium, un composé du zirconium et, le cas échéant, un composé d'yttrium, de scandium ou de terre rare; on chauffe ledit mélange; on récupère le précipité obtenu et on calcine ce précipité, caractérisé en ce qu'on prépare le mélange précité en utilisant une solution de zirconium qui est telle que la quantité de base nécessaire pour atteindre le point équivalent lors d'un dosage acide-base de cette solution vérifie la condition rapport molaire OH⁻/Zr ≤ 1,65.

25

30 13- Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'on utilise comme solution de zirconium un nitrate de zirconyle obtenu par attaque nitrique d'un carbonate de zirconium.

30

14- Procédé selon l'une des revendications 12 ou 13, caractérisé en ce qu'on utilise une solution de zirconium qui est telle que la quantité de base précitée vérifie la condition rapport molaire OH⁻/Zr ≤ 1,5 et encore plus particulièrement OH⁻/Zr ≤ 1,3.

35

15- Procédé selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisé en ce qu'on utilise comme composé de cérium, de scandium et de terres rares un sel de ces éléments, plus particulièrement un nitrate.

- 16- Revêtement à propriétés catalytique, caractérisé en ce qu'il comprend une composition selon l'une des revendications 1 à 11 sur un support du type alumine, oxyde de titane, oxyde de cérium, oxyde de zirconium, silice, spinelles, zéolites, silicates, phosphates de silicoaluminium cristallins, phosphates d'aluminium cristallins.
- 5
- 17- Système catalytique caractérisé en ce qu'il comprend un revêtement à base d'une composition selon l'une des revendications 1 à 11 sur un substrat.
- 10 18- Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 11 ou d'un système catalytique selon la revendication 17 au traitement de gaz d'échappement des moteurs à combustion interne.
- 15 19- Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 11 ou d'un système catalytique selon la revendication 17 à la fabrication de catalyseurs pour post combustion automobile.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/FR 97/00829

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C01G25/00 B01J23/10 B01D53/94

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C01G B01J B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 629 438 A (SANTOKU METAL IND) 21 December 1994 see the whole document	1-19
A	EP 0 605 274 A (RHONE POULENC CHIMIE) 6 July 1994 see the whole document	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 September 1997

Date of mailing of the international search report

3 0. 09. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

LIBBERECHT, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 97/00829

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0629438 A	21-12-94	JP 7016452 A	20-01-95
		US 5478543 A	26-12-95
		US 5580536 A	03-12-96
		US 5582785 A	10-12-96

EP 0605274 A	06-07-94	FR 2699524 A	24-06-94
		AU 668236 B	26-04-96
		AU 5234793 A	30-06-94
		BR 9305146 A	01-11-94
		CA 2111892 A	22-06-94
		FI 935748 A	22-06-94
		JP 6226094 A	16-08-94
		ZA 9309353 A	16-09-94

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema Internationale No
PCT/FR 97/00829

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C01G25/00 B01J23/10 B01D53/94

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C01G B01J B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 629 438 A (SANTOKU METAL IND) 21 Décembre 1994 voir le document en entier ---	1-19
A	EP 0 605 274 A (RHONE POULENC CHIMIE) 6 Juillet 1994 voir le document en entier -----	1-19

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 Septembre 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30 Septembre 1997 (30.09.97)

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

LIBBERECHT, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema Internationale No
PCT/FR 97/00829

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0629438 A	21-12-94	JP 7016452 A	20-01-95
		US 5478543 A	26-12-95
		US 5580536 A	03-12-96
		US 5582785 A	10-12-96

EP 0605274 A	06-07-94	FR 2699524 A	24-06-94
		AU 668236 B	26-04-96
		AU 5234793 A	30-06-94
		BR 9305146 A	01-11-94
		CA 2111892 A	22-06-94
		FI 935748 A	22-06-94
		JP 6226094 A	16-08-94
ZA 9309353 A	16-09-94		
